

Procédé de brasage de bandes en alliage d'aluminium

Domaine de l'invention

L'invention concerne le brasage sans flux sous atmosphère contrôlée de bandes en alliage d'aluminium revêtues sur une ou deux faces d'un alliage de brasage, et destiné en particulier à la fabrication d'échangeurs de chaleur pour l'automobile ou le bâtiment.

Etat de la technique

L'utilisation, pour l'application échangeurs, d'alliages d'âme à durcissement structural (notamment de la série 6xxx : Al-Mg-Si) était très courante tant que le procédé de brasage utilisé était de type brasage sous vide. Le passage à la technologie du brasage sous atmosphère contrôlée avec flux non corrosif Nocolok®, en liaison avec le coût élevé associé aux fours sous vide et à leur maintenance, a mis un point d'arrêt à cet usage. Le procédé Nocolok® impose en effet des contraintes strictes sur l'utilisation d'alliages au magnésium, car cet élément réagit avec le flux, utilisé pour dissoudre la couche d'oxyde, et le rend inopérant. La teneur généralement donnée comme limite est de l'ordre de 0.3%. Au delà, une quantité très importante de flux serait nécessaire, ce qui rendrait l'opération extrêmement coûteuse.

Par ailleurs, la résistance à la corrosion d'un grand nombre de bandes pour échangeurs est basée sur la formation d'une couche anodique à l'interface âme/placage qui impose une très faible teneur en silicium dans l'âme. C'est le cas par exemple des alliages décrits dans le brevet EP 0326337 (Alcan).

Les alliages 6xxx ont donc été remplacés très majoritairement par des alliages 3xxx à bas magnésium et bas silicium et l'effet de durcissement structural a été perdu.

Des alliages d'âme de type 3xxx à durcissement structural ont été proposés récemment, par exemple dans le brevet EP 0718072 (Hoogovens Aluminium Walzprodukte) ou dans la demande EP 1254965 (SAPA Heat Transfer). Dans les

deux cas, aucune modification n'a été apportée aux bandes pour améliorer leur brasabilité dans un four Nocolok® standard. Par conséquent, soit la teneur en magnésium doit être limitée à une valeur relativement faible (par exemple inférieure à 0.35% comme dans le cas de la demande EP 1254965), mais l'effet de durcissement structural est alors relativement réduit, soit il est nécessaire d'augmenter la quantité de flux déposée, ou d'utiliser un flux alternatif tel que le flux au césium décrit dans le brevet US 5771962 (Ford). Dans les deux cas, cela se traduit par une augmentation significative du coût de l'opération.

L'invention vise à proposer un matériau qui possède à la fois des propriétés de durcissement structural, mais aussi une bonne aptitude au brasage dans les lignes Nocolok® existantes.

Objet de l'invention

L'invention a pour objet un procédé d'assemblage de tôles en alliage d'aluminium comportant un brasage sans flux sous atmosphère contrôlée à une température comprise entre 580 et 620°C, un refroidissement rapide et éventuellement un revenu à une température comprise entre 80 et 250°C, et dans lequel l'une au moins des tôles est constituée d'un alliage d'âme de composition (% en poids) :

Si : 0,3 – 1,0 Fe < 1,0 Cu : 0,3 – 1,0 Mn : 0,3 – 2,0 Mg : 0,3 – 3,0 Zn < 6,0
Ti < 0,1 Zr < 0,3 Cr < 0,3 Ni < 2,0 Co < 2,0 Bi < 0,5 Y < 0,5 autres
éléments < 0,05 chacun et 0,15 au total, reste aluminium, et revêtue sur au moins une
face d'un alliage d'aluminium de brasage contenant de 4 à 15% de silicium et de 0,01
à 0,5% de l'un au moins des éléments Ag, Be, Bi, Ce, La, Pb, Pd, Sb, Y ou de
mischmetal.

Une composition préférée pour l'alliage d'âme est :

Si : 0,3 – 1,0 Fe < 0,5 Cu : 0,35 – 1,0 Mn : 0,3 – 0,7 Mg : 0,35 – 0,7 Zn <
0,2 Ti < 0,1 Zr < 0,3 Cr < 0,3 Ni < 1,0 Co < 1,0 Bi < 0,5 Y < 0,5
autres éléments < 0,05 chacun et 0,15 au total, reste aluminium,

Dans le cas de la fabrication d'échangeurs thermiques, le revenu peut s'effectuer en cours de fonctionnement dans les parties chaudes de l'échangeur.

Description des figures

Les figures 1a et 1b représentent, respectivement en vue de dessus et vue de côté, les éprouvettes en V utilisées dans les exemples pour évaluer l'aptitude au brasage.

La figure 2 représente la définition de la largeur du joint brasé dans le test d'aptitude au brasage décrit dans les exemples.

Description de l'invention

L'invention repose sur la sélection, pour le brasage sans flux, d'une composition particulière pour l'alliage d'âme, en combinaison avec l'addition à l'alliage de placage d'un ou plusieurs éléments permettant d'en modifier les propriétés de surface, comme la tension superficielle ou la composition de la couche d'oxyde.

L'alliage d'âme contient du manganèse et du cuivre, ainsi que du silicium et du magnésium pour permettre un durcissement par précipitation de Mg_2Si .

La teneur en silicium doit être supérieure à 0,3% pour permettre la formation d'une quantité suffisante de Mg_2Si , mais rester inférieure à 1% si on veut garder un écart suffisant entre les températures de fusion de l'alliage d'âme et de l'alliage de placage.

La teneur en magnésium est comprise entre 0,3 et 3,0%, et de préférence entre 0,35 et 0,7%. Elle doit être suffisante pour permettre la formation de Mg_2Si , et n'est pas limitée, comme dans la demande EP 1254965, par le risque de réaction avec le flux, puisqu'il n'y en a pas. Contrairement à ce qui est préconisé dans la demande de brevet EP 1254965, on ne vise pas un excès de silicium par rapport à la quantité stoechiométrique pour former Mg_2Si , mais au contraire un excès de magnésium. Cependant, le magnésium ayant une influence défavorable sur la formabilité, il est souhaitable de le limiter à 0,7% pour les applications exigeant une mise en forme importante.

Le cuivre augmente la résistance mécanique de l'alliage lorsqu'il est en solution solide. Contrairement à l'enseignement de EP 1254965, la demanderesse n'a pas constaté de diminution de la résistance à la corrosion au-delà de 0,3% à condition de ne pas dépasser 1%, limite à partir de laquelle le cuivre précipite. Au contraire, la présence de cuivre en solution solide augmente le potentiel de corrosion. Une raison

supplémentaire de ne pas dépasser 1% est d'éviter de trop abaisser la température de fusion de l'alliage.

L'alliage de placage est, de manière habituelle, un alliage d'aluminium contenant de 4 à 15% de silicium, et éventuellement d'autres éléments d'addition tels que Cu, Mg ou Zn. Une des caractéristiques de l'invention est d'ajouter à l'alliage de placage un ou plusieurs éléments permettant d'améliorer sa mouillabilité, appartenant au groupe constitué par Ag, Be, Bi, Ce, La, Pb, Pd, Sb, Y ou du mischmetal, qui est un mélange de terres rares non séparées. C'est cette meilleure mouillabilité qui permet d'éviter l'utilisation d'un flux au brasage, sans pour autant opérer sous vide.

L'alliage de brasage est le plus souvent plaqué sur l'alliage d'âme par colaminage. Dans le cas où l'alliage de brasage est plaqué sur une seule face, l'autre face peut être revêtue, de manière connue en soi, d'un alliage sacrificiel, généralement de type Al-Zn, destiné à améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage d'âme.

L'alliage de brasage peut également être déposé sous forme de particules, notamment de particules Al-Si, comme décrit par exemple dans le brevet EP 0568568 (Alcan International). Pour le brasage sous atmosphère contrôlée, les particules d'alliage de brasage sont généralement associées à des particules de flux, en particulier de flux à base de fluorures comme le fluoro-aluminate de potassium, et d'un liant tel qu'une résine polymère. Un avantage particulier de l'invention dans ce cas est d'éviter la présence de flux dans le revêtement.

De 0,05 à 0,5% de bismuth et/ou de 0,01 à 0,5% d'yttrium peuvent également être incorporés en plus à l'alliage d'âme.

Le brasage s'effectue sans flux sous atmosphère contrôlée, par exemple d'azote ou d'argon, à une température comprise entre 580 et 620°C, qui permet la fusion de l'alliage de brasage, mais assure également la mise en solution de l'alliage d'âme. Cette mise en solution est suivie d'un refroidissement rapide, par exemple à l'air pulsé. On peut effectuer un revenu de la pièce assemblée à une température comprise entre 80 et 250°C.

Dans le cas de la fabrication d'échangeurs thermiques, il est parfois possible d'effectuer le revenu en fonctionnement dans les parties les plus chaudes de l'échangeur, par exemple les tubes de radiateurs de refroidissement des moteurs d'automobile.

Exemple

On a coulé plusieurs plaques d'alliages d'âme dont les compositions respectives sont indiquées au tableau 1:

Tableau 1

Alliage	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Bi	Y	Ca
M	0.40	0.22	0.63	0.57	0.47	0.08	-	-	-
M + Bi	0.39	0.22	0.62	0.59	0.49	0.09	0.15	-	-
M + Y	0.39	0.24	0.61	0.57	0.47	0.09		0.05	-
M + Ca	0.40	0.22	0.63	0.57	0.47	0.08	-	-	0.05

ainsi que des plaques d'alliage de placage 4047 (Al-12%Si) ou 4047 + 0.19% Bi ou 4047 + 0.05% Y ou 4047 + 0.05% Ca. Des assemblages sont réalisés à partir de ces plaques de telle sorte que l'épaisseur d'alliage de placage représente 10% de l'épaisseur totale. Ces assemblages sont laminés à chaud, puis à froid de façon à produire des bandes plaquées d'épaisseur 0.3 mm. Ces bandes sont ensuite soumises à un traitement de restauration de 10 h à 260°C.

L'éprouvette décrite à la figure 1 a été utilisée pour évaluer la brasabilité de ces matériaux. Le « V » est constitué d'une bande nue en alliage 3003, à l'état H24, et d'épaisseur 0.3 mm. Un traitement de dégraissage de 15 min à 250°C est appliqué au métal à braser. Aucune autre préparation de surface n'est appliquée et en particulier aucun flux n'est déposé. Le brasage se fait dans un four en verre à double paroi qui permet de visualiser les mouvements de brasure liquide et la formation des joints au cours du traitement. Le cycle thermique est composé d'une phase de montée en température jusqu'à 610°C avec une vitesse d'environ 20°C/min, d'un maintien de 2 min à 610°C, et d'une descente à environ 30°C/min. Le tout se fait sous balayage continu d'azote, avec un débit de 8 l/min.

Les résultats sont qualifiés par une note de A à E selon l'échelle suivante :

Note	A	B	C	D	E
Longueur de joint formée par rapport à la longueur totale	100%	90%	75%	50%	0%

Les résultats sont indiqués au tableau 2 :

Tableau 2

Ame	Placage	Brasabilité
M	4047	E
M	4047 + Bi	B
M + Bi	4047 + Bi	A
M + Y	4047 + Y	B
M	4047 + Ca	E

Les caractéristiques mécaniques sont mesurées sur les composites M/4047+Bi, M+Bi/4047+Bi et M+Y/4047+Y à la fois après brasage, et après différents traitements de revenu. Le tableau 3 présente les valeurs obtenues et les compare avec un alliage N utilisé classiquement pour les bandes destinées aux échangeurs, et de composition :

Alliage	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti
N	0.19	0.15	0.68	1.38	-	0.08

Tableau 3

Composite	Etat	R _m (MPa)	R _{0,2} (MPa)	A (%)
M/4047 + Bi	Après brasage	202	95	9,3
M/4047 + Bi	Après brasage + 4 h à 180°C	236	169	5,8
M/4047 + Bi	Après brasage + 8 h à 180°C	236	191	3,3
M + Bi/4047 + Bi	Après brasage	210	100	8,4
M + Bi / 4047 + Bi	Après brasage + 4 h à 180°C	231	172	4,8
M + Bi / 4047 + Bi	Après brasage + 8 h à 180°C	245	196	4,1
M + Y / 4047 + Y	Après brasage	207	95	9,4
M + Y / 4047 + Y	Après brasage + 4 h à 180°C	240	170	6,4
M + Y / 4047 + Y	Après brasage + 8 h à 180°C	256	198	5,2
N/4045	Après brasage	166	64	18,0
N/4045	Après brasage + 4 h à 180°C	164	60	16,9
N/4045	Après brasage + 8 h à 180°C	163	60	17,0

On constate l'effet très favorable du durcissement structural sur la résistance mécanique, surtout après revenu.

Revendications

1. Procédé d'assemblage de tôles en alliage d'aluminium comportant un brasage sans flux sous atmosphère contrôlée à une température comprise entre 580 et 620°C, un refroidissement rapide et éventuellement un revenu à une température comprise entre 80 et 250°C, et dans lequel l'une au moins des tôles est constituée d'un alliage d'âme de composition (% en poids) :
Si : 0,3 – 1,0 Fe < 1,0 Cu : 0,3 – 1,0 Mn : 0,3 – 2,0 Mg : 0,3 – 3,0
Zn < 6,0 Ti < 0,1 Zr < 0,3 Cr < 0,3 Ni < 2,0 Co < 2,0 Bi < 0,5
Y < 0,5 autres éléments < 0,05 chacun et 0,15 au total, reste aluminium,
et revêtue sur au moins une face d'un alliage d'aluminium de brasage contenant de 4 à 15% de silicium et de 0,01 à 0,5% de l'un au moins des éléments Ag, Be, Bi, Ce, La, Pb, Pd, Sb, Y ou de mischmetal.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en cuivre de l'alliage d'âme est comprise entre 0,35 et 1%.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la teneur en manganèse de l'alliage d'âme est comprise entre 0,3 et 0,7%.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la teneur en magnésium de l'alliage d'âme est comprise entre 0,35 et 0,7%.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la teneur en zinc de l'alliage d'âme est inférieure à 0,2%.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la teneur en bismuth de l'alliage d'âme est comprise entre 0,05 et 0,5%.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la teneur en yttrium de l'alliage d'âme est comprise entre 0,01 et 0,5%.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'alliage d'âme a pour composition :
Si : 0,3 – 1,0 Fe < 0,5 Cu : 0,35 – 1,0 Mn : 0,3 – 0,7 Mg : 0,35 – 0,7
Zn < 0,2 Ti < 0,1 Zr < 0,3 Cr < 0,3 Ni < 1,0 Co < 1,0 Bi < 0,5
Y < 0,5 autres éléments < 0,05 chacun et 0,15 au total, reste aluminium.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'alliage de brasage est plaqué sur l'alliage d'âme par colaminage.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le revêtement d'alliage de brasage est constitué de particules, éventuellement enrobées dans une couche de résine.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il est utilisé pour la fabrication d'échangeurs thermiques et que le revenu s'effectue en cours de fonctionnement des échangeurs dans leurs parties chaudes.

FIG.1a

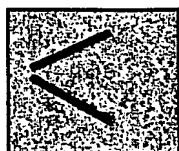


FIG. 1b

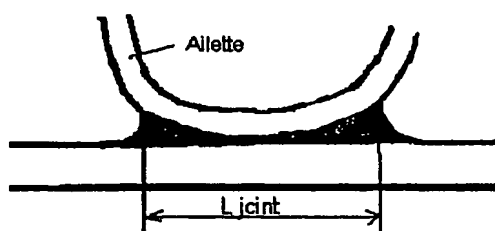
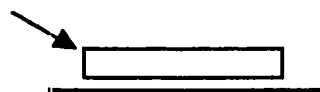


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C22C21/02 C22C21/04 B23K35/00 B23K35/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22C B23K B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 489 845 A (CEGEDUR) 12 March 1982 (1982-03-12) page 6; claim 1; example 3	1,2,4,5
A		9-11
A	EP 1 170 118 A (PECHINEY RHENALU) 9 January 2002 (2002-01-09) abstract; claims 1,2; table 13	1-5,8
A	EP 0 718 072 A (HOOGOSENS ALU WALZPROD GMBH) 26 June 1996 (1996-06-26) cited in the application	1,2,4,5, 9
A	claims 1-10; example C8; tables 1,3	10,11
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2005

Date of mailing of the international search report

15/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Lilimpakis, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003002

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0143, no. 56 (C-0745), 2 August 1990 (1990-08-02) & JP 02 129333 A (MITSUBISHI ALUM CO LTD), 17 May 1990 (1990-05-17) abstract examples 6,7; tables 1,2 -----	1-5
A	FR 2 826 979 A (CORUS ALUMINIUM WALZPROD GMBH) 10 January 2003 (2003-01-10) page 9, line 11 - line 17; claim 1; table 1 -----	1,8
A	US 4 649 087 A (SCOTT DARWIN H ET AL) 10 March 1987 (1987-03-10) claim 1; table 1 -----	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003002

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2489845	A	12-03-1982	FR 2489845 A1	12-03-1982
			AT 7406 T	15-05-1984
			BE 890261 A1	08-03-1982
			CA 1158074 A1	06-12-1983
			DE 3163515 D1	14-06-1984
			EP 0059742 A1	15-09-1982
			ES 8206652 A1	16-11-1982
			WO 8201014 A1	01-04-1982
			IT 1139424 B	24-09-1986
			JP 57501385 T	05-08-1982
			JP 60050867 B	11-11-1985
EP 1170118	A	09-01-2002	FR 2811337 A1	11-01-2002
			DE 60100724 D1	16-10-2003
			DE 60100724 T2	08-07-2004
			EP 1170118 A1	09-01-2002
			US 2002031682 A1	14-03-2002
EP 0718072	A	26-06-1996	EP 0718072 A1	26-06-1996
			CA 2165408 A1	20-06-1996
			DE 69531229 D1	14-08-2003
			DE 69531229 T2	03-06-2004
			JP 3012506 B2	21-02-2000
			JP 8232033 A	10-09-1996
			KR 178444 B1	18-02-1999
			US 5863669 A	26-01-1999
JP 02129333	A	17-05-1990	NONE	
FR 2826979	A	10-01-2003	BR 0210891 A	22-06-2004
			CA 2450684 A1	23-01-2003
			CN 1526031 A	01-09-2004
			DE 10230710 A1	23-01-2003
			WO 03006697 A1	23-01-2003
			EP 1407057 A1	14-04-2004
			FR 2826979 A1	10-01-2003
			GB 2378450 A ,B	12-02-2003
			JP 2004534152 T	11-11-2004
			US 2003087122 A1	08-05-2003
US 4649087	A	10-03-1987	US 4828794 A	09-05-1989

PCT/FR2004/003002

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C22C21/02 C22C21/04 B23K35/00 B23K35/02

CIB 7 C22C B23K B32B

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 489 845 A (CEGEDUR) 12 mars 1982 (1982-03-12) page 6; revendication 1; exemple 3	1,2,4,5
A	-----	9-11
A	EP 1 170 118 A (PECHINEY RHENALU) 9 janvier 2002 (2002-01-09) abrégé; revendications 1,2; tableau 13	1-5,8
A	-----	
A	EP 0 718 072 A (HOOGO VENS ALU WALZPROD GMBH) 26 juin 1996 (1996-06-26) cité dans la demande revendications 1-10; exemple C8; tableaux 1,3	1,2,4,5, 9
A	-----	10,11
	----- -/--	

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

X Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

6 avril 2005

15/04/2005

Lilimpakis, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/003002

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0143, no. 56 (C-0745), 2 août 1990 (1990-08-02) & JP 02 129333 A (MITSUBISHI ALUM CO LTD), 17 mai 1990 (1990-05-17) abrégé exemples 6,7; tableaux 1,2	1-5
A	FR 2 826 979 A (CORUS ALUMINIUM WALZPROD GMBH) 10 janvier 2003 (2003-01-10) page 9, ligne 11 - ligne 17; revendication 1; tableau 1	1,8
A	US 4 649 087 A (SCOTT DARWIN H ET AL) 10 mars 1987 (1987-03-10) revendication 1; tableau 1	1,8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2489845	A	12-03-1982	FR 2489845 A1	12-03-1982
			AT 7406 T	15-05-1984
			BE 890261 A1	08-03-1982
			CA 1158074 A1	06-12-1983
			DE 3163515 D1	14-06-1984
			EP 0059742 A1	15-09-1982
			ES 8206652 A1	16-11-1982
			WO 8201014 A1	01-04-1982
			IT 1139424 B	24-09-1986
			JP 57501385 T	05-08-1982
			JP 60050867 B	11-11-1985
EP 1170118	A	09-01-2002	FR 2811337 A1	11-01-2002
			DE 60100724 D1	16-10-2003
			DE 60100724 T2	08-07-2004
			EP 1170118 A1	09-01-2002
			US 2002031682 A1	14-03-2002
EP 0718072	A	26-06-1996	EP 0718072 A1	26-06-1996
			CA 2165408 A1	20-06-1996
			DE 69531229 D1	14-08-2003
			DE 69531229 T2	03-06-2004
			JP 3012506 B2	21-02-2000
			JP 8232033 A	10-09-1996
			KR 178444 B1	18-02-1999
			US 5863669 A	26-01-1999
JP 02129333	A	17-05-1990	AUCUN	
FR 2826979	A	10-01-2003	BR 0210891 A	22-06-2004
			CA 2450684 A1	23-01-2003
			CN 1526031 A	01-09-2004
			DE 10230710 A1	23-01-2003
			WO 03006697 A1	23-01-2003
			EP 1407057 A1	14-04-2004
			FR 2826979 A1	10-01-2003
			GB 2378450 A ,B	12-02-2003
			JP 2004534152 T	11-11-2004
			US 2003087122 A1	08-05-2003
US 4649087	A	10-03-1987	US 4828794 A	09-05-1989